

12、W2608-01

**THERMOSENSITIVE RECORDING MATERIAL**

**Patent number:** JP6115255  
**Publication date:** 1994-04-26  
**Inventor:** TANIGUCHI KEIJI; others: 03  
**Applicant:** RICOH CO LTD  
**Classification:**  
- international: B41M5/30; B41M5/26  
- european:  
**Application number:** JP19920292168 19921006  
**Priority number(s):**

Report a data error here

**Abstract of JP6115255**

**PURPOSE:** To make image stability and thermosensitive characteristics excellent, by employing as developer at least one of compounds represented by the specific general formulas.

**CONSTITUTION:** A thermosensitive recording material is comprised of a thermosensitive recording layer, formed on a support, which is comprised of as the main component a leuco dye and developer which colors the leuco dye during the application of heat. As the developer, at least one of compounds represented by formulas I-III is employed. (wherein R<1> represents hydrogen, etc., X<1>, Y<1> and Z<1> are a lower alkyl group, an aralkyl group, an aryl group, etc., n is an integer of 0-4, R<2> is hydrogen, etc., X<2> and Y<2> are lower alkyl group, an aralkyl group, etc., and X<3>, Y<3> and Z<3> represent a lower alkyl group, an aralkyl group or an aryl group). This thermosensitive recording material is excellent in the stability of the preservation of a colored image (especially, in oil resistance, fingerprint resistance and heat resistance).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-115255

(43) 公開日 平成6年(1994)4月26日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/30 5/26		6956-2H 6956-2H	B 4 1 M 5/18	1 0 8 1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数2(全11頁)

(21) 出願番号	特願平4-292168	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成4年(1992)10月6日	(72) 発明者	谷口 圭司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	古屋 浩美 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	鳥居 昌史 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

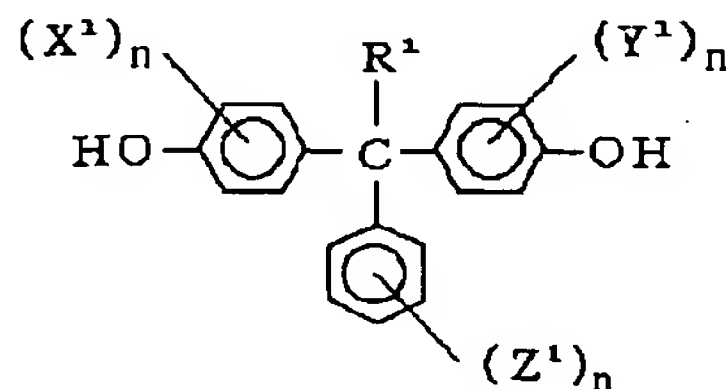
【構成】 支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を加熱時発色せしめる顕色剤とを主成分とする感熱記録層を有する感熱記録材料において、該顕色剤として、4, 4', 4''-メチリジントリスフェノール、4, 4'-〔1-〔4-〔2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2, 6-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール等の特定のフェノール性化合物を用いる。また、更に支持体と感熱記録層との間に、プラスチック球状中空粒子を主成分とする中間層を設ける。

【効果】 発色画像の保存安定性（特に耐油性、耐指紋性、耐熱性等）に優れる。更に、前記中間層を設けたものは、熱感度に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を加熱時発色せしめる顕色剤とを主成分とする感熱記録層を有する感熱記録材料において、該顕色剤として下記一般式化1～化3で表わされる化合物の少なくとも一種を用いたことを特徴とする感熱記録材料。

## 【化1】



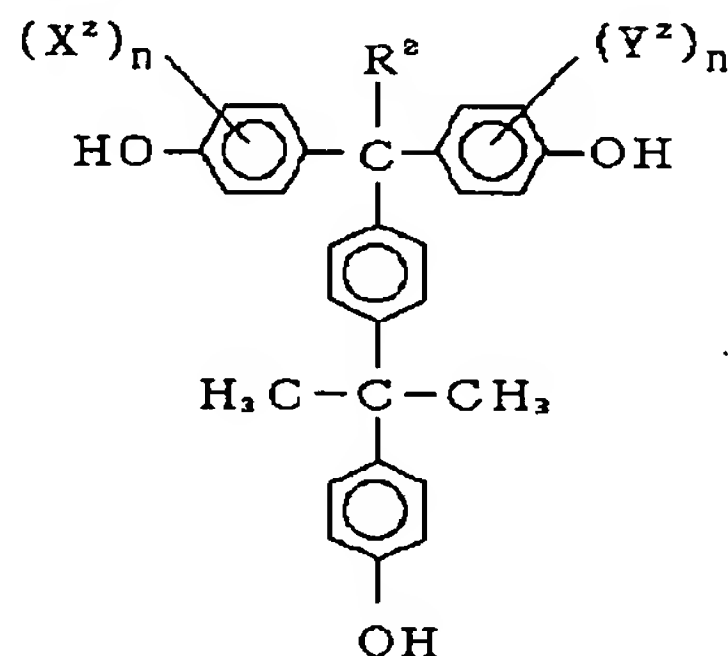
(式中、R¹、X¹、Y¹、Z¹及びnはそれぞれ以下のものを示す。

R¹：水素原子、低級アルキル基、アラルキル基又はアリール基。

X¹、Y¹、Z¹：低級アルキル基、アラルキル基、アリール基又はヒドロキシル基。これらは同一であってもあるいは異なってもよい。

n：0～4の整数。)

## 【化2】



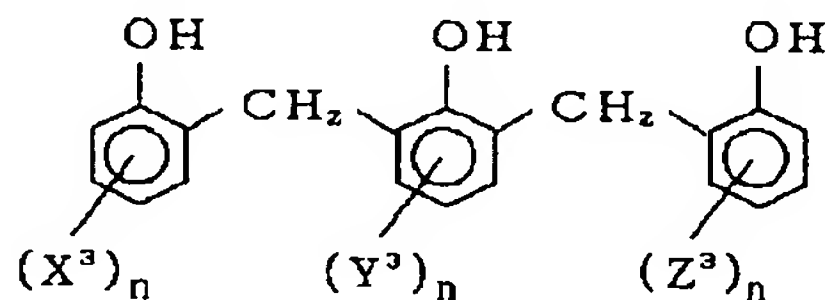
(式中、R²、X²、Y²、及びnはそれぞれ以下のものを示す。

R²：水素原子、低級アルキル基、アラルキル基又はアリール基。

X²、Y²：低級アルキル基、アラルキル基又はアリール基。これらは同一であってもあるいは異なってもよい。

n：0～4の整数。)

## 【化3】



(式中、X³、Y³、Z³及びnはそれぞれ以下のものを示す。

X³、Y³、Z³：低級アルキル基、アラルキル基又はア

リール基。これらは同一であってもあるいは異なってもよい。

n：0～4の整数。)

【請求項2】 前記支持体と前記感熱記録層との間に、熱可塑性樹脂からなるプラスチック球状微小中空粒子を主成分とする中間層を設けたことを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10 【産業上の利用分野】 本発明は、コンピュータのアウトプット、電卓等のプリンタ分野、医療計測用のレコーダ分野、低速及び高速のファクシミリ分野、自動券売機分野、感熱複写分野、POSシステムのラベル分野などにおいて広く用いられている感熱記録材料に関し、特に画像安定性、耐熱性、更には発色感度に優れた感熱記録材料に関する。

## 【0002】

20 【従来の技術】 通常無色ないし淡色の電子供与性染料(ロイコ染料)とフェノール類、有機酸等の電子受容性化合物(顕色剤)との間の、熱、圧力等による発色反応を利用した記録材料は、種々提案されている。その一つの感熱記録材料は、特公昭43-4160号、特公昭45-14039号、特開昭48-27736号各公報等に発表され、広く実用化されている。

30 【0003】 一般に感熱記録材料は、ロイコ染料とフェノール性物質等の顕色剤とを、それぞれ微細な粒子に粉碎分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤その他の助剤を添加して得た塗液を、紙及びフィルム等の支持体に塗工したもので、加熱による瞬時の化学反応により、発色記録を得るものである。

40 【0004】 このような、感熱記録材料の発色の為の加熱には、熱ヘッドを内蔵したサーマルプリンター、ファクシミリ等が用いられる。そして、このような記録材料は、他の記録材料に比較して、現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的短時間で記録が得られること、騒音の発生がないこと、比較的安価であること等の利点により、図書、文書などの複写はもちろんのこと、電子計算機、ファクシミリ、テレックス、医療、計測機等の情報並びにバーコードラベルなどに広く利用されている。

【0005】 ただ、従来のロイコ染料とフェノール性物質等の顕色剤との組合せによる感熱記録材料は、その発色部が油や可塑剤と接触すると、濃度が低下したり、消色したりしてしまう欠点を有しており、また高温保存時に地肌が発色し易く(即ち、耐熱性に劣り)、更に耐熱性に優れていてもサーマルプリンター等の印字で十分な発色濃度が得られない(即ち熱感度が劣る)という問題点を有していた。

## 【0006】

50 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技

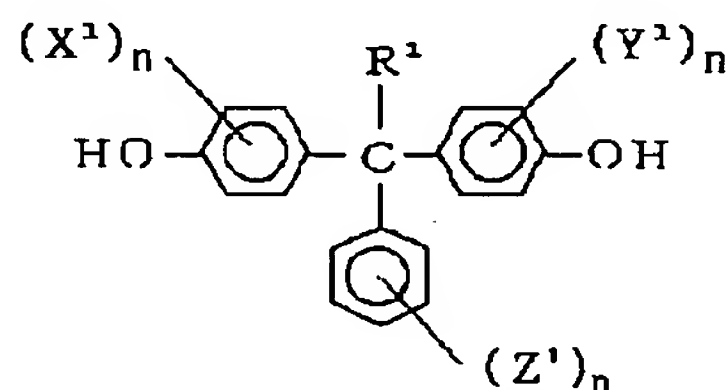
3

術の実情に鑑みてなされたものであって、その目的は画像安定性（特に耐油性、耐指紋性、耐熱性等）に優れ、更には充分な熱感度特性を有する感熱記録材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を加熱時発色せしめる顕色剤とを主成分とする感熱記録層を有する感熱記録材料において、該顕色剤として下記一般式化1～化3で表わされる化合物の少なくとも一種を用いたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

【化1】



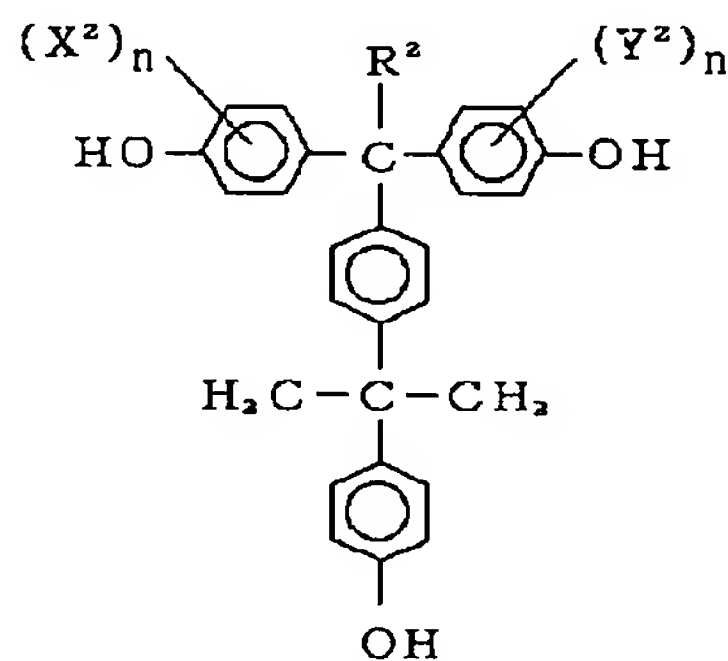
（式中、 $R^1$ 、 $X^1$ 、 $Y^1$ 、 $Z^1$ 及び $n$ はそれぞれ以下のものを示す。

$R^1$ ：水素原子、低級アルキル基、アラルキル基又はアリール基。

$X^1$ 、 $Y^1$ 、 $Z^1$ ：低級アルキル基、アラルキル基、アリール基又はヒドロキシル基。これらは同一であってもあるいは異なってもよい。

$n$ ：0～4の整数。）

【化2】



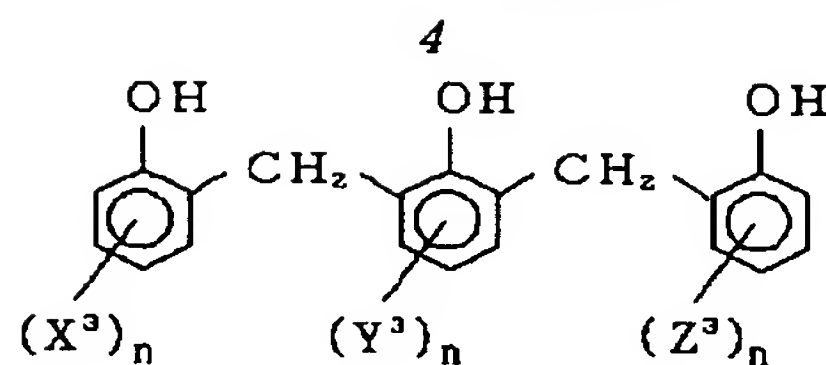
（式中、 $R^2$ 、 $X^2$ 、 $Y^2$ 、及び $n$ はそれぞれ以下のものを示す。

$R^2$ ：水素原子、低級アルキル基、アラルキル基又はアリール基。

$X^2$ 、 $Y^2$ ：低級アルキル基、アラルキル基又はアリール基。これらは同一であってもあるいは異なってもよい。

$n$ ：0～4の整数。）

【化3】



（式中、 $X^3$ 、 $Y^3$ 、 $Z^3$ 及び $n$ はそれぞれ以下のものを示す。

$X^3$ 、 $Y^3$ 、 $Z^3$ ：低級アルキル基、アラルキル基又はアリール基。これらは同一であってもあるいは異なってもよい。

$n$ ：0～4の整数。）

【0008】また、本発明によれば、前記支持体と前記感熱記録層との間に、熱可塑性樹脂からなるプラスチック球状微小中空粒子を主成分とする中間層を設けたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

【0009】本発明の感熱記録材料は、顕色剤として前記一般式化1～化3で表わされるフェノール性化合物の少なくとも一種を用いたことから、発色画像の保存安定性（特に耐油性、耐指紋性、耐熱性等）に優れたものとなる。更に、本発明においては、支持体と前記感熱記録層との間に、プラスチック球状中空粒子を主成分とする中間層を設けることにより、熱感度の優れたものとなる。

【0010】本発明で用いられる前記一般式化1～化3で表わされるフェノール性化合物の具体例としては、次のようなものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0011】

（一般式化1で表わされる化合物の具体例）

4, 4' - (1- $\alpha$ -メチルベンジリデン) ビスフェノール、4, 4', 4''-メチリジントリスフェノール、4, 4', 4''-エチリジントリスフェノール、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] -ビス- (2-メチルフェノール)、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] -ビス- (2, 6-ジメチルフェノール)。

【0012】

（一般式化2で表わされる化合物の具体例）

4, 4' - [1 - [4 - [2 - (4-ヒドロキシフェニル) - 2-プロピル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール。

（一般式化3で表わされる化合物の具体例）

2, 6-ビス [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メチル] -4-メチルフェノール。

【0013】本発明において、支持体と感熱記録層との間にプラスチック球状中空粒子を主成分とする中間層を設けた場合には、該中間層は断熱層として作用し、サーマルヘッド等からの熱エネルギーの効率的活用による感度向上をもたらす。特に、プラスチック中空粒子の平均

粒子径が2～10  $\mu\text{m}$ で且つ中空率を90%以上とする



ことにより、柔軟性が更に良好となり、ヘッドとの密着性が向上しドット再現性が良好となる。

【0014】本発明において用いられる中空粒子は、熱可塑性樹脂を殻とし、内部に空気その他の気体を含有するもので、すでに発泡状態となっている微小中空粒子であり、平均粒子径は2～10 $\mu$ mのものが用いられる。この平均粒子径（粒子外径）が2 $\mu$ mより小さいものは、任意の中空率にすることが難かしい等の生産上の問題があり、逆に10 $\mu$ mより大きいものは、塗布乾燥後の表面の平滑性が低下するため、サーマルヘッドとの密着性が低下し、感度向上効果が低下する。従って、このような粒子分布は粒子径が前記範囲にあると同時に、バラツキの少ない分布ピークの均一なものが好ましい。更に、本発明で用いられる微小中空粒子は、その断熱効果より中空率が50%以上のものが好ましく、90%以上のものが更に好ましい。中空率が低いものは、断熱効果が不十分なため、サーマルヘッドからの熱エネルギーが支持体を通じて感熱記録材料の外へ放出され、感度向上効果が劣る。プラスチック中空粒子の平均粒子径が2～10 $\mu$ mで且つ中空率が90%以上であることにより、柔軟性が更に良好となり、ヘッドとの密着性が向上しドット再現性が良好となる。なお、ここで言う中空率とは、中空粒子の外径と内径の比であり、下記式で表わされるものである。

中空率＝（中空粒子の内径）／（中空粒子の外径）×100

また、本発明で用いる微小中空粒子は、前記したように熱可塑性樹脂を殻とするものであるが、該樹脂としては、特に塩化ビニリデンとアクリロニトリルを主体とする共重合体樹脂が好ましい。

【0015】なお、本発明においては、場合により上記中間層に無機又は／及び有機顔料を含有させることができるが、この場合の顔料としては、給油量30ml／100g以上、好ましくは80ml／100g以上のものが選択される。これらの無機又は／及び有機顔料としては、この種の感熱記録材料に慣用される顔料中の一種又は二種以上を選択することができる。その具体例としては、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機顔料の他、尿素ホルマリン樹脂、スチレン／メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂などの有機顔料を挙げることができる。

【0016】本発明において用いられるロイコ染料としては、一般にこの種のロイコ系記録材料において知られているロイコ染料が単独又は2種以上混合して適用され、例えば、トリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、チオフェルオラン系、キサンテン系、インドフタリル系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、

メチン系、ローダミンアニリノラクタム系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、ジアザキサンテン系、ビスラクトン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

【0017】3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-フタリド、3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド（別名クリスタルバイオレットラクトン）、3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジエチルアミノフタリド、3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-クロロフタリド、3, 3-ビス（p-ジブチルアミノフェニル）-フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-5, 7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-（N-p-トリル-N-エチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-〔N-（3'-トリフルオルメチルフェニル）アミノ〕-6-ジエチルアミノフルオラン、2-〔3, 6-ビス（ジエチルアミノ）-9-（o-クロルアニリノ）キサンチル安息香酸ラクタム〕、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（m-トリクロロメチルアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（o-クロルアニリノ）フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-（o-クロルアニリノ）フルオラン、3-N, N-ジ-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-iso-プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-メチル-N-イソアミルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-メチル-N-イソブチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-アニリノフルオラン、3-（N-エチル-N-2-エトキシプロピルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-エチル-N-テトラフルフリルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N, N-ジエチルアミノ）-5-メチル-7-（N, N-ジベンジルアミノ）フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシベンゾインドリノ-6'-ピリロスピラン、6'-ブromo-8'-メトキシベン

7

ゾインドリノーピリロスピラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフエニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2', 4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフエニル)メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリイジノ)-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、2-クロル-3-(N-メチルトリイジノ)-7-(p-N-ブチルアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ)-5、6-ベンゾ-7- $\alpha$ -ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5、6-ベンゾ-7- $\alpha$ -ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4'、5'-ベンゾフルオラン、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-{1, 1-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル}フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-{1, 1-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル}-6-ジメチルアミノフタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1-フェニルエチレン-2-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1-p-クロロフェニルエチレン-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4'-ジメチルアミノ-2'-メトキシ)-3-(1''-p-ジメチルアミノフェニル-1''-p-クロロフェニル-1'', 3''-ブタジエン-4''-イル)ベンゾフタリド、3-(4'-ジメチルアミノ-2'-ベンジルオキシ)-3-(1''-p-ジメチルアミノフェニル-1''-フェニル-1'', 3''-ブタジエン-4''-イル)ベンゾフタリド、3、6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9, 3')-6'-ジメチルアミ

8

ノフタリド、3-ジメチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、3、3-ビス{2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル}-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-ビス{1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル}-5, 6-ジクロロ-4, 7-ジプロモフタリド、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-1-ナフタレンスルホニルメタン、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-1-p-トリルスルホニルメタン等。

【0018】また、本発明においては、顕色剤として前記化1~化3で表わされるフェノール性化合物の少なくとも一種が用いられるが、更に必要に応じて他の電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等を併用することができ、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

【0019】4, 4'-イソプロピリデンビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、4, 4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(o-ターシャリーブチルフェノール)、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチル)フェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチル)フェノール、2, 4'-ジフェノールスルホン、2, 2'-ジアリル-4, 4'-ヒドロキシフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ベンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジフェノールスルホキシド、p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、プロトカテキユ酸ベンジル、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリル、没食子酸オクチル、1, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、フタル酸モノベンジルエステルモノカルシウム塩、N, N'-ジフェニルチオ尿素、N, N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、サリチルアニリド、チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、1-アセチルオキシ-2-ナフトエ酸の亜鉛塩、2-アセチルオキシ-3-ナフトエ酸の亜鉛塩、2-アセチルオキシ-1-ナフトエ酸の亜鉛酸、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステ

ル、ビスー(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル、4-[β-(p-メトキシフェノキシ)エトキシ]サリチル酸、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、4,4'-ジフェノールスルホン、3,3'-ジアリル-4,4'-ジフェノールスルホン、α,α'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-α-メチルトルエン、チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールS、4,4'-チオビス(2-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-クロロフェノール)、p-ニトロ安息香酸亜鉛、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、2,2-ビス(3,4'-ジヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド等。

【0020】本発明の感熱記録材料を得るために、ロイコ染料、顔色剤及び後記補助成分を支持体上に、あるいは前記中間層を設ける場合は、支持体上に前記のプラスチック球状中空粒子を結合支持させた後に該中間層上に、結合支持させればよい。この場合の結合剤としては、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができる。このような結合剤の具体例を挙げると、例えば、以下のものが挙げられる。

【0021】ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやスチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス類等。

【0022】本発明においては、更に感度向上剤として、種々の熱可融性物質を併用することができ、その具体例としては以下に示すものが挙げられるが、これらに限られるわけではない。

【0023】ステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩類、p-ベンジルビフェニル、ターフェニル、トリフェニルメタン、p-ベンジルオキシ

安息香酸ベンジル、β-ベンジルオキシナフタレン、β-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル、ジフェニルカーボネート、グレヤコールカーボネート、テレフタル酸ジベンジルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、1,4-ジメトキシナフタレン、1,4-エトキシナフタレン、1,4-ジベンジルオキシナフタレン、1,2-ビス(フェノキシ)エタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1,4-ビス(フェノキシ)ブタン、1,4-ビス(フェノキシ)-2-ブテン、1,2-ビス(4-メトキシフェニルチオ)エタン、ジベンゾイルメタン、1,4-ビス(フェニルチオ)ブタン、1,4-ビス(フェニルチオ)-2-ブテン、1,2-ビス(4-メトキシフェニルチオ)エタン、1,3-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、p-(2-ビニルオキシエトキシ)ビフェニル、p-アリールオキシビフェニル、p-プロパギルオキシビフェニル、ジベンゾイルオキシメタン、1,3-ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンジルジスルフィド、1,1-ジフェニルエタノール、1,1-ジフェニルプロパノール、p-(ベンジルオキシ)ベンジルアルコール、1,3-ジフェノキシ-2-プロパノール、N-オクタデシルカルバモイル-p-メトキシカルボニルベンゼン、N-オクタデシルカルバモイルベンゼン、蔞酸ジベンジルエステル、蔞酸ビス(4-メチルベンジル)、蔞酸ビス(4-クロロベンジル)、1,5-ビス(p-メトキシフェニルオキシ)-3-オキサペンタン、1,2-ビス(4-メトキシフェノキシ)プロパン等。

【0024】また、本発明においては、必要に応じ、この種感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤、滑剤、圧力発色防止剤等を併用することができる。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、カオリン、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができ、滑剤としては、高級脂肪酸及びその金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、動物性、植物性、鉱物性又は石油系の各種ワックス類等が挙げられる。

【0025】なお、本発明においては、中間層と感熱記録層との間に、必要に応じて別の中間層として顔料、バインダー、熱可融性物質などを含有する層を設けることができる。

【0026】更に、本発明の感熱記録材料は、記録画像の保存安定性を向上させたり、記録材料への筆記性向上



などの目的により、感熱記録層の上に保護層を設けることも可能であるが、この場合、保護層を構成する成分としては前記の顔料、バインダー、熱可融性物質等を用いることができる。

【0027】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下に示す部及び%は何れも重量基準であ\*

〔A液〕

3- (N-メチル-N-シクロヘキシル) アミノ-6- メチル-7-アニリノフルオラン	20部
ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液	20部
水	60部

【0030】

〔B液〕

4, 4' - (1- $\alpha$ -メチルベンジリデン) ビスフェノール	20部
ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液	20部
水	60部

【0031】

〔C液〕

炭酸カルシウム	20部
メチルセルロール5%水溶液	20部
水	60部

【0032】以上のようにして得られた〔A液〕～〔C液〕を用い、下記組成の感熱記録層形成液を調製し、基準坪量50g/m<sup>2</sup>の市販上質紙に乾燥塗布量4～5g/m<sup>2</sup>となるようにワイヤーバーを選んで塗布、乾燥※

(感熱記録層形成液)

〔A液〕	10部
〔B液〕	30部
〔C液〕	30部
イソブチレン/無水マレイン酸共重合体の20%アルカリ水溶液	10部

【0034】実施例2

実施例1における〔B液〕の代わりに下記〔D液〕を用いたこと以外は、すべて実施例1と同様にして感熱記録★

〔D液〕

4, 4', 4''-メチリジントリスフェノール	20部
ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液	20部
水	60部

【0036】実施例3

実施例1における〔B液〕の代わりに下記〔E液〕を用いたこと以外は、すべて実施例1と同様にして感熱記録☆

〔E液〕

4, 4', 4''-エチリジントリスフェノール	20部
ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液	20部
水	60部

【0038】実施例4

実施例1における〔B液〕の代わりに下記〔F液〕を用いたこと以外は、すべて実施例1と同様にして感熱記録

〔F液〕

4, 4' - {1 - {4 - {2 - (4-ヒドロキシフェニル)	
--------------------------------------	--

\*る。

【0028】実施例1

下記組成よりなる混合物を各々別々に磁性ボールミルを用いて2日間粉碎分散して、〔A液〕、〔B液〕及び〔C液〕を調製した。

【0029】

※し、次いで感熱記録層表面の平滑度が、ベック平滑度で500～600秒になるよう、カレンダー掛けして、本発明の感熱記録シート(a)を作成した。

【0033】

★シート(b)を作成した。

【0035】

☆シート(c)を作成した。

40 【0037】

シート(d)を作成した。

【0039】



13

14

-2-プロピル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール  
 ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液  
 水

20部  
 20部  
 60部

## 【0040】実施例5

\*シート(e)を作成した。

実施例1における[B液]の代わりに下記[G液]を用

【0041】

いたこと以外は、すべて実施例1と同様にして感熱記録\*

[G液]

4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]  
 -ビス-(2-メチルフェノール)  
 ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液  
 水

20部  
 20部  
 60部

## 【0041】実施例6

※シート(f)を作成した。

実施例1における[B液]の代わりに下記[H液]を用

【0042】

いたこと以外は、すべて実施例1と同様にして感熱記録※

[H液]

2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)  
 メチル]-4-メチルフェノール  
 ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液  
 水

20部  
 20部  
 60部

## 【0043】実施例7

20★シート(g)を作成した。

実施例1における[B液]の代わりに下記[I液]を用

【0044】

いたこと以外は、すべて実施例1と同様にして感熱記録★

[I液]

4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]  
 -ビス-(2, 6-ジメチルフェノール)  
 ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液  
 水

20部  
 20部  
 60部

## 【0045】比較例1

☆シート(h)を作成した。

実施例1における[B液]の代わりに下記[J液]を用

【0046】

いたこと以外は、すべて実施例1と同様にして感熱記録☆30

[J液]

ビスフェノールA  
 ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液  
 水

20部  
 20部  
 60部

## 【0047】比較例2

◆シート(i)を作成した。

実施例1における[B液]の代わりに下記[K液]を用

【0048】

いたこと以外は、すべて実施例1と同様にして感熱記録◆

[K液]

ビス(4-ヒドロキシフェニル)  
 スルフィド(融点152℃)  
 ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液  
 水

20部  
 20部  
 60部

【0049】(評価) 以上のようにして得られた感熱記録シート(a)~(i)を、熱傾斜試験機(東洋精機社製)にて、圧力2Kg、接触時間1秒で270℃で印字した。(a)~(i)の感熱記録シートの発色部と地肌部に指を押しつけ、60℃、dryの保存性試験室に24時間保存し、発色部と地肌部の変化を見た。その結果、実施例1~7のものは、発色部は消色していず、また地肌部の発色もなかった。一方、比較例1のものは地

50

肌部は発色しなかったが、発色部が消色していた。また、比較例2のものは発色部は消色しなかったが、地肌部が発色していた。次に、上記印字物の発色部と地肌部に綿実油を薄く塗布し、室内に24時間放置した後、変化の状態を調べたところ、実施例1~7のものは発色部の消色、地肌部の発色ともに見られなかったが、比較例1のものは地肌部の発色はなかったものの、発色部の消色が見られ、また比較例2のものは発色部の消色はなか

ったものの、地肌部の発色が見られた。

【0050】以上より本発明の感熱記録シートは、素手の接触、油脂類の付着による発色部の消色、地肌部の発色といった欠点がなく、画像の安定な感熱記録シートであることが分かる。

〔L液〕

3-（N-メチル-N-シクロヘキシル）アミノ	
-6-メチル-7-アニリノフルオラン	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部
水	60部

【0053】

〔M液〕

4, 4'-〔（4-ヒドロキシフェニル）メチレン〕	
-ビス-（2, 6-ジメチルフェノール）	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部
水	60部

【0054】

〔N液〕

炭酸カルシウム	20部
メチルセルロース	20部
水	60部

【0055】次に〔L液〕10部、〔M液〕30部、〔N液〕40部及び中京油脂社製ステアリン酸亜鉛分散液（商品名ハイドリンZ-730；濃度30%）10部※

※を混合して感熱記録層形成液とした。

【0056】次に、下記の混合物を撹拌分散して中間層形成液〔O液〕を得た。

〔O液〕

微小中空粒子分散体（ロームアンドハース社製HP-91；スチレン及びアクリルを主体とする共重合体樹脂）（固形分濃度38%、平均粒子径0.7μm、中空率80%）	30部
スチレン/ブタジエン共重合ラテックス（固形分濃度47.5%）	10部
水	60部

【0057】上記の中間層形成液を、市販の上質紙（坪量52g/m<sup>2</sup>）の表面に、乾燥後重量が5g/m<sup>2</sup>となるよう塗布乾燥して、中間層コート紙を得た。次に、本中間層上に上記で得た感熱記録層形成液を、乾燥後の染料付着量が0.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して感熱記録層を設けた後、更にその表面平滑度が500～600秒となるように層表面をカレンダー掛けして、感熱記★

★録シート（j）を作成した。

【0058】実施例9

実施例8における〔M液〕の代わりに下記〔P液〕を用いたこと以外は、すべて実施例8と同様にして感熱記録シート（k）を作成した。

【0059】

〔P液〕

2, 6-ビス〔（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）メチル〕-4-メチルフェノール	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部
水	60部

【0060】実施例10

実施例8における〔M液〕の代わりに下記〔Q液〕を用いたこと以外は、すべて実施例8と同様にして感熱記録

シート（l）を作成した。

【0061】

〔Q液〕

4, 4'-〔（4-ヒドロキシフェニル）メチレン〕	
-ビス-（2-メチルフェノール）	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部
水	60部

17

18

## 【0062】実施例11

\*シート(m)を作成した。

実施例8における〔M液〕の代わりに下記〔R液〕を用いたこと以外は、すべて実施例8と同様にして感熱記録\*

【0063】

〔R液〕

4, 4' - [1 - [4 - [2 - (4 - ヒドロキシフェニル)  
- 2 - プロピル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール  
ポリビニルアルコールの10%水溶液  
水

20部

20部

60部

## 【0064】実施例12

※シート(n)を作成した。

実施例8における〔M液〕の代わりに下記〔S液〕を用いたこと以外は、すべて実施例8と同様にして感熱記録※

10 【0065】

〔S液〕

4, 4', 4'' - エチリジントリスフェノール  
ポリビニルアルコールの10%水溶液  
水

20部

20部

60部

## 【0066】実施例13

★シート(o)を作成した。

実施例8における〔M液〕の代わりに下記〔T液〕を用いたこと以外は、すべて実施例8と同様にして感熱記録★

【0067】

〔T液〕

4, 4', 4'' - メチリジントリスフェノール  
ポリビニルアルコールの10%水溶液  
水

20部

20部

60部

## 【0068】実施例14

☆シート(p)を作成した。

実施例8における〔M液〕の代わりに下記〔U液〕を用いたこと以外は、すべて実施例8と同様にして感熱記録☆

【0069】

〔U液〕

4, 4' - (1 - α - メチルベンジリデン) ビスフェノール  
ポリビニルアルコールの10%水溶液  
水

20部

20部

60部

## 【0070】比較例3

30◆シート(q)を作成した。

実施例8における〔M液〕の代わりに下記〔V液〕を用いたこと以外は、すべて実施例8と同様にして感熱記録◆

【0071】

〔V液〕

ビスフェノールA  
ポリビニルアルコールの10%水溶液  
水

20部

20部

60部

【0072】(評価) 以上のようにして得られた感熱記録シート(j) ~ (q) を、大倉電機社製感熱紙発色性試験装置にて印字し、その発色濃度をマクベス濃度計RD-914にて測定した。また、地肌濃度につき、100℃、16時間の耐熱性試験の試験前後の濃度を、マク

ベスRD-14で測定した。それらの結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

	感 熱 記 録 シート	発 色 濃 度			耐熱試験 前 地肌濃度	耐熱試験 後 地肌濃度
		0.4 msec	0.6 msec	0.8 msec		
実施例 8	j	0.5	1.0	1.2	0.08	0.31
" 9	k	0.4	0.8	1.1	0.09	0.25
" 10	l	0.3	0.6	0.9	0.08	0.19
" 11	m	0.4	0.9	1.1	0.08	0.23
" 12	n	0.4	1.0	1.2	0.09	0.20
" 13	o	0.4	1.0	1.2	0.09	0.21
" 14	p	0.5	1.0	1.2	0.09	0.44
比較例 3	q	0.6	1.2	1.3	0.09	0.99

印加重力：0.45W/dot、ライン周期：8msec/line

【0074】表1の結果から、本発明の中間層を有する感熱記録シートは耐熱性に優れ、しかも十分な感熱特性を有するものであることが分かる。

【0075】

【発明の効果】請求項1の感熱記録材料は、顕色剤として前記一般式化1～化3で表わされるフェノール性化合物の少なくとも一種を用いるという構成としたことか

ら、発色画像の保存安定性（特に耐油性、耐指紋性、耐熱性等）に優れたものである。

【0076】また、請求項2の感熱記録材料は、支持体と前記顕色剤を含有する感熱記録層との間に、プラスチック球状中空粒子を主成分とする中間層を設けたことから、更に感熱度に優れるという効果が加わる。

フロントページの続き

(72)発明者 早川 邦雄  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**